

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/015888

International filing date: 31 August 2005 (31.08.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-338291  
Filing date: 24 November 2004 (24.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 29 September 2005 (29.09.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

05.9.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 4 年 1 1 月 2 4 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 4 - 3 3 8 2 9 1  
Application Number:

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

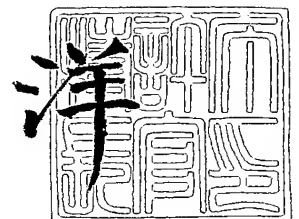
J P 2 0 0 4 - 3 3 8 2 9 1

出 願 人                      古河電気工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    8 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 0400395  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G02B 9/12  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古河電気工業株式会社内  
    【氏名】 増田 幸治  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古河電気工業株式会社内  
    【氏名】 伊藤 正康  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古河電気工業株式会社内  
    【氏名】 吉田 尚樹  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005290  
    【氏名又は名称】 古河電気工業株式会社  
    【代表者】 石原 廣司  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2004-266791  
    【出願日】 平成16年 9月14日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005267  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

金属酸化物を含有した熱可塑性樹脂シートであって、内部に平均気泡径  $10\ \mu\text{m}$  以下の微細な孔を有することを特徴とする熱可塑性樹脂発泡体。

**【請求項 2】**

熱可塑性樹脂に金属酸化物を 0.1 ～ 15 質量部を添加したことを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂発泡体。

**【請求項 3】**

前記金属酸化物が酸化亜鉛であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性樹脂発泡体。

**【請求項 4】**

前記熱可塑性樹脂がポリエステルであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂発泡体。

**【請求項 5】**

酸化亜鉛を含有した熱可塑性樹脂シートを加圧不活性ガス雰囲気中に保持して不活性ガスを含有させる工程と、不活性ガスを含有させた熱可塑性樹脂シートを常圧下で加熱して発泡させる工程からなる製造方法により製造された請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂発泡体。

【書類名】明細書

【発明の名称】熱可塑性樹脂発泡体

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は熱可塑性樹脂発泡体、さらに詳しくは内部に平均気泡径  $10\ \mu\text{m}$  以下の微細な孔を有する熱可塑性樹脂発泡体に関する。本発明により得られる熱可塑性樹脂発泡体は、高い光反射率を有するため、電飾看板や照明器具、ディスプレイなどのバックライトや照明ボックスに好適に用いることができる。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来、電飾看板や照明器具、ディスプレイなどのバックライトに使用される光反射板として、光を反射する合成樹脂製のフィルムまたはシートを立体的な形状に加工した光反射板が提案されている（例えば特許文献 1 参照）。

【0 0 0 3】

光を反射する合成樹脂製のフィルムまたはシートとしては、内部に微細な気泡または気孔を多数有する熱可塑性樹脂発泡体のフィルムまたはシート（例えば特許文献 2 参照）や、フィラーを含有する熱可塑性樹脂のフィルムであって、フィラーを核として多数のボイドが形成されているフィルム（例えば特許文献 3 参照）が知られている。

【0 0 0 4】

前者の微細な気泡または気孔を多数有する熱可塑性樹脂発泡体は、熔融状態または固体状態の熱可塑性樹脂に、加圧下で不活性ガスを接触させた後、除圧し、常圧下でその樹脂の軟化温度以上に加熱して発泡させることにより得られる。得られた熱可塑性樹脂発泡体のフィルムまたはシートは、平均気泡径が  $50\ \mu\text{m}$  以下と微細であるため、高い反射率を有するとともに、厚さが  $200\ \mu\text{m}$  以上とすることが可能であるため優れた形状保持性を有しており、熱可塑性樹脂発泡体のフィルムまたはシート単独で立体的な形状に加工が可能である。なお、熱可塑性樹脂発泡体のフィルムまたはシートの光反射率は、一般に単位体積あたりの気泡数が多いほど高い値を示す傾向がある。よって、気泡径を小さくすればするほど高い反射率を達成でき、フィルムまたはシートの薄型化も可能となるため、より微細な気泡または気孔を多数有する熱可塑性樹脂発泡体が求められている。

【0 0 0 5】

一方、後者のフィラーを含有する熱可塑性樹脂のフィルムは、炭酸カルシウムや硫酸バリウムなどのフィラーを含有する未延伸フィルムを成形し、この未延伸フィルムを延伸することにより、フィラーを核として多数のボイドを形成させて得られる。しかしながら、延伸処理を施すため、得られたフィルムの厚さが  $200\ \mu\text{m}$  未満と薄くなり、フィルム単独では形状保持性を有さないとともに、フィルム背面へ漏洩する光も多くなる。よって、フィルムの背面に十分な強度と遮光性を有する板を配置して用いられる。

【0 0 0 6】

ところで、発泡剤と酸化亜鉛を含有した熱可塑性樹脂発泡体が知られている（例えば特許文献 4 参照）。この場合、酸化亜鉛は発泡剤の分解を促進する発泡助剤として用いられているにすぎず、それによって高発泡倍率の発泡体得られる旨が記載されているにすぎない。

【0 0 0 7】

また、酸化亜鉛を含有した塗料を反射シートの表面に塗布することにより、反射シートの輝度が向上することが知られている（例えば特許文献 5 参照）。この場合、酸化亜鉛は白色顔料として添加されているにすぎない。

【0 0 0 8】

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 1 2 2 8 6 3 号公報

【特許文献 2】W O 9 7 / 0 1 1 1 7 号公報

【特許文献 3】特開平 4 - 2 9 6 8 1 9 号公報

【特許文献 4】特開平 2 - 2 4 2 8 3 2 号公報

【特許文献5】実登第3055588号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

近年、省電力化が求められており、より高い反射率を有する樹脂のフィルムまたはシートが要求されている。さらに、特に電飾看板やディスプレイの分野では、省スペース化のニーズが高まっており、光を反射する樹脂のフィルムまたはシートの薄型化が要求されている。本発明は、高い反射率と形状保持性を兼ね備えた、熱可塑性樹脂発泡体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは前述した課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、熱可塑性樹脂に金属酸化物の粒子を添加して発泡させることにより、内部に孔径 $10\mu\text{m}$ 以下の微細な孔を有する熱可塑性樹脂発泡体を得られることを見出した。すなわち本発明は、

(1) 金属酸化物を含有した熱可塑性樹脂シートであって、内部に平均気泡径 $10\mu\text{m}$ 以下の微細な孔を有することを特徴とする熱可塑性樹脂発泡体、

(2) 熱可塑性樹脂に金属酸化物を0.1～15質量部を添加したことを特徴とする(1)に記載の熱可塑性樹脂発泡体、

(3) 前記金属酸化物が酸化亜鉛であることを特徴とする(1)または(2)に記載の熱可塑性樹脂発泡体、

(4) 前記熱可塑性樹脂がポリエステルであることを特徴とする(1)乃至(3)のいずれか1つに記載の熱可塑性樹脂発泡体、

(5) 酸化亜鉛を含有した熱可塑性樹脂シートを加圧不活性ガス雰囲気中に保持して不活性ガスを含有させる工程と、不活性ガスを含有させた熱可塑性樹脂シートを常圧下で加熱して発泡させる工程からなる製造方法により製造された(1)乃至(4)のいずれか1つに記載の熱可塑性樹脂発泡体、  
を提供するものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明により得られる熱可塑性樹脂発泡体は平均気泡径が $10\mu\text{m}$ 以下と微細であるため、光の反射率が高く、シートの薄型化も可能であり、光反射板として好適に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明において用いられる金属酸化物は特に限定されないが、平均粒径が $10\sim3000\text{nm}$ の粒子であることが好ましい。より好ましくは平均粒径 $10\sim2000\text{nm}$ 、最も好ましくは $10\sim1000\text{nm}$ である。平均粒径が $10\sim3000\text{nm}$ の範囲であれば、得られる発泡体の気泡径がより微細となる。

【0013】

本発明において用いられる金属酸化物は特に限定されないが、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化鉄、酸化錫、酸化タンゲステン、酸化バナジウム、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化コバルト、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化モリブデン、酸化ニッケルなどが挙げられる。これらのうちでも酸化亜鉛、酸化チタンが好ましく、中でも酸化亜鉛が特に好ましい。

【0014】

熱可塑性樹脂100質量部に対する金属酸化物の添加量は特に限定されないが、0.1～15質量部であることが好ましい。より好ましくは0.5～10質量部、最も好ましくは0.5～7質量部である。金属酸化物の添加量が0.1質量部より少ないと、得られる発泡体の気泡径が大きくなる傾向があり、分散も不均一となる傾向にある。一方、金属酸化物の添加量が15質量部を超えると、コストの面で不利だけでなく、得られる発泡体

が脆くなる傾向にある。

#### 【0015】

本発明において用いられる熱可塑性樹脂は特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビフェニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリビニルアルコールなどの汎用樹脂、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、超高分子量ポリエチレン、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、液晶ポリマー、フッ素樹脂などのエンジニアリングプラスチック、またはこれらの共重合体もしくは混合物などが挙げられる。これらのうちでも、耐熱性、耐衝撃性などが良好であることから、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルイミド、シクロポリオレフィンが好ましく、中でもポリエステルが特に好ましい。

#### 【0016】

本発明において、特性に影響を及ぼさない範囲で、発泡前の熱可塑性樹脂に、結晶化核剤、結晶化促進剤、気泡化核剤、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線防止剤、光安定剤、蛍光増白剤、顔料、染料、相溶化剤、滑剤、強化剤、難燃剤、架橋剤、架橋助剤、可塑剤、増粘剤、減粘剤などの各種添加剤を配合しても良い。また、得られた熱可塑性樹脂発泡体上に上記添加剤を含有する樹脂を積層しても良いし、上記添加剤を含有する塗料をコーティングしても良い。

#### 【0017】

本発明の熱可塑性樹脂発泡体を製造する方法は特に限定されないが、量産性を考慮すると、例えば以下のような方法を用いることが好ましい。

すなわち、金属酸化物を含有した熱可塑性樹脂のシートとセパレータとを重ねて巻くことによりロール形成し、このロールを加圧不活性ガス雰囲気中に保持して該熱可塑性樹脂シートに不活性ガスを含有させ、さらに不活性ガスを含有させた該熱可塑性樹脂シートを常圧下で、熱可塑性樹脂の軟化温度以上に加熱して発泡させる、という方法が用いられる。

#### 【0018】

不活性ガスとしては、ヘリウム、窒素、二酸化炭素、アルゴンなどが挙げられる。熱可塑性樹脂が飽和状態になるまでの不活性ガス浸透時間および不活性ガス浸透量は、発泡させる熱可塑性樹脂の種類、不活性ガスの種類、浸透圧力およびシートの厚さによって異なる。

#### 【0019】

なお、この方法では、金属酸化物を含有した熱可塑性樹脂シートとセパレータとからなるロールを、加圧不活性ガス雰囲気中に保持して該熱可塑性樹脂シートに不活性ガスを含有させる前に、有機溶剤に含有させてもよい。

#### 【0020】

有機溶剤としては、ベンゼン、トルエン、メチルエチルケトン、ギ酸エチル、アセトン、酢酸、ジオキサン、m-クレゾール、アニリン、アクリロニトリル、フタル酸ジメチル、ニトロエタン、ニトロメタン、ベンジルアルコールなどが挙げられる。これらのうち、取り扱い性および経済性の観点からアセトンがより好ましい。

#### 【0021】

以下に本発明を実施例によって説明する。なお、得られた熱可塑性樹脂発泡体の各種特性の測定及び評価は以下の通りとした。

(金属酸化物の平均粒径)

熱可塑性樹脂発泡体シートの断面SEM写真を撮影し、断面SEM写真の金属酸化物粒子部分をマーキングして、その粒子部分をハイビジョン画像解析装置を用いて画像処理を行い、測定視野内の計100個の粒子を真円に換算したときの平均径を算出し、金属酸化物粒子の平均粒径とした。

(発泡倍率)

発泡体シートの比重 ( $\rho_f$ ) を水中置換法により測定し、発泡前の樹脂の比重 ( $\rho_s$ ) との比  $\rho_s / \rho_f$  として算出した。ただし、 $\rho_s$  は 1.34 として計算した。

(平均気泡径)

A S T M D 3 5 7 6 - 7 7 に準じて求めた。すなわち、シートの断面の S E M 写真を撮影し、S E M 写真上に水平方向と垂直方向に直線を引き、直線が横切る気泡の弦の長さ  $t$  を平均した。写真の倍率を  $M$  として、下記式に代入して平均気泡径  $d$  を求めた。

$$d = t / (0.616 \times M)$$

(反射率)

分光光度計 (U V - 3 1 0 1 P C : 島津製作所製) を用いて、550 nm の波長における反射率を測定した。なお、表 1 において、硫酸バリウムの微粉末を固めた白板の拡散反射率を 100% として、各々の熱可塑性樹脂発泡体の拡散反射率を相対値で示している。

(形状保持性)

得られた熱可塑性樹脂発泡体を真空成形機により図 1 に示すような開口部の直径 100 mm、深さ 70 mm の半球状の光反射板を熱成形加工した。得られた光反射板を手で持って力を加えて変形の有無を観察し、形状保持性を評価した。

【0022】

(実施例 1)

ポリエチレンテレフタレート (グレード: S A - 1 2 0 6、ユニチカ製) に、平均粒径 500 nm の酸化亜鉛を 2 質量部添加して混練した後、0.30 mm 厚  $\times$  300 mm 幅  $\times$  60 m 長さのシートに成形した。このポリエチレンテレフタレートのシートと、160  $\mu$  m 厚さ  $\times$  290 mm 幅  $\times$  60 m 長さ、目付量 55 g / m<sup>2</sup> のオレフィン系不織布のセパレータ (グレード: F T 3 0 0、日本バイリーン製) を重ねて、ポリエチレンテレフタレートの表面どうしが接触する部分がないように巻いてロール状にした。

【0023】

その後、このロールを圧力容器に入れ、炭酸ガスで 6 M P a に加圧し、ポリエチレンテレフタレートシートに炭酸ガスを浸透させた。ポリエチレンテレフタレートシートへの炭酸ガスの浸透時間は 72 時間とした。

【0024】

次に、圧力容器からロールを取り出し、セパレータを取り除きながらポリエチレンテレフタレートシートだけを 240  $^{\circ}$ C に設定した熱風循環式発泡炉に発泡時間が 1 分となるように連続的に供給して発泡した。

【0025】

得られた発泡体は均一に発泡しており、平均気泡径が 2.6  $\mu$  m と非常に微細であった。発泡体の厚さは 500  $\mu$  m と薄いにも関わらず、発泡体シートの反射率は 98% と非常に高い値を示した。

【0026】

(実施例 2)

ポリエチレンテレフタレート (グレード: S A - 1 2 0 6、ユニチカ製) に、平均粒径 200 nm の酸化亜鉛を 2 質量部添加して混練した後、0.33 mm 厚  $\times$  300 mm 幅  $\times$  60 m 長さのシートに成形した以外は実施例 1 と同条件とした。得られた発泡体は均一に発泡しており、平均気泡径が 4.1  $\mu$  m と非常に微細であった。発泡体の厚さは 500  $\mu$  m と薄いにも関わらず、発泡体シートの反射率は 99% と非常に高い値を示した。

【0027】

(実施例 3)

酸化亜鉛の添加量を 3 質量部とした以外は実施例 2 と同条件とした。得られた発泡体は均一に発泡しており、平均気泡径が 3.4  $\mu$  m と非常に微細であった。発泡体の厚さは 500  $\mu$  m と薄いにも関わらず、発泡体シートの反射率は 98% と非常に高い値を示した。

【0028】

(実施例 4)



酸化亜鉛の添加量を5質量部とした以外は実施例2と同条件とした。得られた発泡体は均一に発泡しており、平均気泡径が $3.9\mu\text{m}$ と非常に微細であった。発泡体の厚さは $500\mu\text{m}$ と薄いにも関わらず、発泡体シートの反射率は99%と非常に高い値を示した。

【0029】

(実施例5)

ポリエチレンテレフタレート（グレード：SA-1206、ユニチカ製）に、平均粒径 $200\text{nm}$ の酸化亜鉛を5質量部添加して混練した後、 $0.20\text{mm}$ 厚 $\times 300\text{mm}$ 幅 $\times 60\text{m}$ 長さのシートに成形した以外は実施例1と同条件とした。得られた発泡体は均一に発泡しており、平均気泡径が $4.0\mu\text{m}$ と非常に微細であった。発泡体の厚さは $300\mu\text{m}$ と薄いにも関わらず、発泡体シートの反射率は99%と非常に高い値を示した。

【0030】

(実施例6)

ポリエチレンテレフタレート（グレード：SA-1206、ユニチカ製）に、平均粒径 $500\text{nm}$ の酸化チタンを2質量部添加して混練した後、 $0.33\text{mm}$ 厚 $\times 300\text{mm}$ 幅 $\times 60\text{m}$ 長さのシートに成形した以外は実施例1と同条件とした。得られた発泡体は均一に発泡しており、平均気泡径が $4.0\mu\text{m}$ と非常に微細であった。発泡体の厚さは $500\mu\text{m}$ と薄いにも関わらず、発泡体シートの反射率は99%と非常に高い値を示した。

【0031】

(比較例1)

酸化亜鉛無添加のポリエチレンテレフタレート（グレード：C-0312、ユニチカ製）を用い、 $0.33\text{mm}$ 厚 $\times 300\text{mm}$ 幅 $\times 60\text{m}$ 長さのシートに成形した以外は実施例1と同条件とした。得られた発泡体は良好な形状保持性を有するものの、平均気泡径が $11\mu\text{m}$ であるため、反射率が97%であった。

【0032】

【表1】

	発泡後のシート の厚さ/ $\mu\text{m}$	平均気泡径 / $\mu\text{m}$	発泡倍率 /倍	反 射 率 /%	形状 保持性
実施例1	500	2.6	5.7	98	良好
実施例2	500	4.1	3.7	99	良好
実施例3	500	3.4	2.8	98	良好
実施例4	500	3.9	3	99	良好
実施例5	300	4	3	99	良好
実施例6	500	4	3	99	良好
比較例1	500	11	4	97	良好

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】本発明の実施例において作製した光反射板を示す断面図

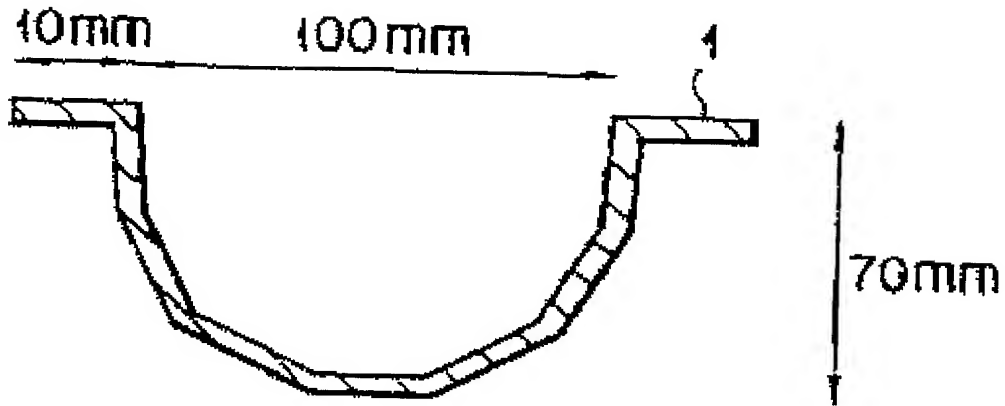
【符号の説明】

【0034】

1 熱可塑性樹脂発泡体

【書類名】図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電飾看板や照明器具、ディスプレイなどのバックライトや照明ボックスに好適な、高い反射率と良好な形状保持性を兼ね備えた熱可塑性樹脂発泡体を提供することを目的とする。

【解決手段】 金属酸化物を含有した熱可塑性樹脂シートを加圧不活性ガス雰囲気中に保持して不活性ガスを含有させる工程と、不活性ガスを含有させた熱可塑性樹脂シートを常圧下で熱可塑性樹脂の軟化温度以上に加熱して発泡させる工程からなる製造方法により製造する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 3 3 8 2 9 1
受付番号	5 0 4 0 1 9 9 4 3 9 7
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 6 年 1 1 月 2 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年11月24日

特願 2 0 0 4 - 3 3 8 2 9 1

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 9 0 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

古河電気工業株式会社